

PAT-NO: JP407290639A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07290639 A

TITLE: WATER-REPELLENT COATED ARTICLE

PUBN-DATE: November 7, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KASHIWABARA, HIDEKI

NISHIMURA, AKIRA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

N/A

APPL-NO: JP06108957

APPL-DATE: April 25, 1994

INT-CL (IPC): B32B015/08, A47J037/10, B32B017/10, B32B027/00, B32B027/30
, A47J027/00, A47J036/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a water-repellent coated article having coating properties capable of imparting excellent non-stickiness, abrasion resistance and corrosion resistance by providing a coating layer of a compd. having a fluorine atom on the polysilazane-containing coating layer provided on the surface of a base material to strongly bond the same to the surface of the base material composed of metal or glass.

CONSTITUTION: A soln. of polysilazane alone or a polysilazane compsn. is applied to the surface of a base material composed of metal or glass and the coated base material is dried at about 100°C to form a film. When the

coated base material is dried at relatively low temp. as mentioned above, the reaction activity of polysilazane can remain and, when a coating layer of a fluorine-containing compd. having a functional group is provided on the polysilazane-containing coating layer in such a state that the reaction activity of polysilazane remains, polysilazane is reacted with the functional group of the fluorine-containing compd. of a topcoat layer at the time of baking and, therefore, the topcoat layer is strongly bonded to the base material and the polysilazane layer being an undercoat layer covers the surface of the base material densely and, as a result, good corrosion resistance, damage resistance and abrasion resistance can be imparted to the base material. Since the topcoat layer has a fluorine atom, non-stickiness and water repellency can be imparted to the surface of the base material.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-290639

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 2 B	7148-4F		
A 4 7 J 37/10				
B 3 2 B 17/10				
27/00	1 0 1	8413-4F		
27/30		D 8115-4F		
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-108957

(22) 出願日 平成6年(1994)4月25日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 柏原 秀樹

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 西村 昭

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 撥水性被覆物

(57) 【要約】

【目的】 金属やガラス等の基材表面に強固に接着し、しかも優れた非粘着性、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、高硬度などの特性を付与すると共に、透明性が良好な被覆層を設けた撥水性被覆物を提供すること。

【構成】 基材表面に、ポリシラザンを含有する被覆層を設け、該被覆層の上に、弗素原子を有する化合物の被覆層を設けたことを特徴とする撥水性被覆物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、ポリシラザンを含有する被覆層を設け、該被覆層の上に、弗素原子を有する化合物の被覆層を設けたことを特徴とする撥水性被覆物。

【請求項2】 弗素原子を有する化合物が、弗素原子を有するシランカップリング剤である請求項1記載の撥水性被覆物。

【請求項3】 弗素原子を有する化合物が、末端に官能基を有する含弗素ポリマーである請求項1記載の撥水性被覆物。

【請求項4】 弗素原子を有する化合物が、弗素樹脂であって、かつ、該弗素樹脂から形成された弗素樹脂フィルムの片面を親水化し、該親水化した面でポリシラザンの被覆層上に被覆した請求項1記載の撥水性被覆物。

【請求項5】 ポリシラザンが、パーヒドロポリシラザンである請求項1ないし4のいずれか1項に記載の撥水性被覆物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性被覆物に関し、さらに詳しくは、金属やガラスからなる基材表面に、非粘着性、耐摩耗性、耐食性などを付与した撥水性被覆物に関する。本発明の撥水性被覆物は、例えば、非粘着性、耐摩耗性、耐食性などが要求される金型に使用される防食コート、あるいは、電子レンジの窓などの透明性、非粘着性、耐熱性、高硬度が要求される窓材用の非粘着コートなどの分野に好適に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来、ゴムの加硫成形用に使われる金型としては、主としてクロムメッキ鋼などが使用されている。ところが、クロムメッキ鋼製の金型は、ゴムの加硫時に発生する硫酸により腐食されるため、金型の寸法精度が悪くなるのに加えて、加硫ゴム成形品を金型から脱型するのが困難となる。金型の耐食性と離型性を高めるために、耐薬品性に優れたエポキシ樹脂や弗素樹脂等によるコーティングを行っても、硫酸に対する耐食性が不十分であるか、あるいは被覆層が剥離し易いといった問題があった。

【0003】また、電子レンジの窓には、ガラスが用いられている。ところが、このガラス窓は、調理の際に付着した食品や油などがこびりついて内部が見えにくくなるという問題があった。電子レンジの窓には、透明性、耐熱性、高硬度が要求されるが、従来、ガラス基材の透明性を損なわないで、その表面に非粘着性で、耐熱性と高硬度を有する被覆層を密着して設けることは、困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属やガラス等の基材表面に強固に接着し、しかも優れた非粘着性、耐摩耗性、耐食性などを付与することができる

被覆層を設けた撥水性被覆物を提供することにある。本発明の他の目的は、基材表面に強固に接着して、非粘着性、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、高硬度などの特性を付与すると共に、透明性が良好な被覆層を設けた撥水性被覆物を提供することにある。より具体的に、本発明の目的は、ゴム加硫時に発生する硫酸に対する耐食性が優れていると共に、加硫ゴム成形品の脱型が容易な被覆金型を提供すること、及び食品がこびりついても取れ易く、透明で内部のよく見える電子レンジの窓材向けの非粘着性透明コートガラスを提供することにある。

【0005】本発明者らは、前記従来技術の有する問題を克服するために鋭意研究した結果、金属やガラスなどの基材表面に、ポリシラザンを含有する被覆層を設け、該被覆層の上に、例えば、弗素原子を有するシランカップリング剤、末端に官能基を有する含弗素ポリマー、あるいは弗素樹脂などの弗素原子を有する化合物の被覆層を設けることにより、上記目的を達成できることを見いだした。本発明の撥水性被覆物は、前記特定の被覆層を組み合わせることで、基材表面に非粘着性、耐食性、耐摩耗性、撥水性、撥油性、耐傷性などの諸特性を付与することができ、被覆層と基材との接着性も強固であり、しかもガラス基材の場合には、透明性を保持することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基材表面に、ポリシラザンを含有する被覆層を設け、該被覆層の上に、弗素原子を有する化合物の被覆層を設けたことを特徴とする撥水性被覆物が提供される。また、本発明の具体的な実施態様として、例えば、以下のような撥水性被覆物が提供される。

【0007】(1) 弗素原子を有する化合物が、弗素原子を有するシランカップリング剤である前記撥水性被覆物。

(2) 弗素原子を有する化合物が、末端に官能基を有する含弗素ポリマーである前記撥水性被覆物。

(3) 弗素原子を有する化合物が、弗素樹脂である前記撥水性被覆物。

(4) 弗素原子を有する化合物が、弗素樹脂であって、かつ、該弗素樹脂から形成された弗素樹脂フィルムの片面を親水化し、該親水化した面でポリシラザンの被覆層上に被覆した構成を有する前記撥水性被覆物。

(5) ポリシラザンを含有する被覆層が、ポリシラザン単独の被覆層である前記撥水性被覆物。

(6) ポリシラザンを含有する被覆層が、ポリシラザンと弗素樹脂とを含有する組成物の被覆層である前記撥水性被覆物。

(7) ポリシラザンが、パーヒドロポリシラザンである前記撥水性被覆物。

【0008】以下、本発明について詳述する。

基 材

本発明で使用する基材の材質としては、金属及びガラスを代表的なものとして挙げることができる。金属としては、クロムメッキ鋼、銅、アルミニウム、ステンレスなどが挙げられる。基材の種類及び形状は、特に限定されず、例えば、クロムメッキ鋼製の金型などゴム加硫用金型、フライパン、自動炊飯器の内釜などの厨房器具、その他各種金属成形体を挙げることができる。また、各種ガラス基材を挙げることができ、本発明の被覆物は、特に、電子レンジの窓材など透明性、耐熱性、耐傷性などを要求されるガラス基材に対する非粘着性被覆の用途に好適である。

【0009】ポリシラザン

本発明で使用するポリシラザンは、繰り返し単位（ $-SiR^1R^2-NH-$ ）を有するポリマーである。ただし、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、及びアルキルシリル基から選ばれる。

【0010】ポリシラザンは、一般式 $R^1R^2SiX_2$ （ R^1 及び R^2 は、前記と同じであり、 X は、塩素、臭素、弗素などのハロゲン原子である。）で表されるジハロシランとアンモニアを反応させるアンモノリシスによって得ることができる。ジハロシランとピリジンなどの塩基を反応させてジハロシランのアダクト（錯体）を形成した後、アンモニアと反応させてもよい。アンモノリシスは、一般に、ジクロロメタンなどの有機溶媒中、氷点下にて行われる。反応後、濾過することにより、ポリシラザンを単離することができる。

【0011】ポリシラザンの中でも、パーヒドロポリシラザンは、金属表面に被覆した場合400℃以上の熱処理を行っても、金属表面が酸化により変色せず金属光沢が残り意匠性に優れた被覆物を得ることができるため、特に好ましい。ポリシラザンは、有機溶媒に可溶性である。したがって、ポリシラザンの被覆層を形成するには、ポリシラザンの有機溶媒溶液を基材表面に塗布し、乾燥させることにより行うことができる。有機溶媒としては、例えば、キシレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、ペンタン、ヘキサン、メチルペンタン、ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン等の炭化水素溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；エーテル類などがある。

【0012】ポリシラザンの濃度は、通常、90重量%以下、好ましくは10～50重量%程度である。また、基材表面にポリシラザン溶液を塗布した後、乾燥して被膜を形成させるが、100℃程度の温度で乾燥して、ポリシラザンの反応活性を残した状態で、弗素原子を有する化合物の被覆層を設け、次いで、焼成することが好ましい。

【0013】本発明では、基材表面への被覆層（下塗り層）は、ポリシラザン単独で形成することができるが、ポリシラザンと耐熱性樹脂との混合物を用いてもよい。具体例としては、ポリシラザンと弗素樹脂との組成物を挙げることができる。より具体的には、弗素樹脂の溶剤系ディスパーションとポリシラザン溶液との混合物を基材表面に塗布し、乾燥後、焼成すれば、ポリシラザンと弗素樹脂を複合化した被覆層を得ることができる。

【0014】弗素原子を有する化合物

10 本発明で使用する弗素原子を有する化合物（含弗素化合物）は、低分子量化合物及び高分子量化合物を包含し、具体的には、弗素原子を有するシランカップリング剤、含弗素界面活性剤、末端に官能基を有する含弗素ポリマー、弗素樹脂などを挙げることができる。含弗素カップリング材や含弗素界面活性剤などは、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシル基などの官能基を有するものである。

【0015】弗素原子を有するシランカップリング剤としては、例えば、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、トリデカフルオロオクチルトリクロロシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中でも、弗素原子を13個以上有するものが好ましい。特に、弗素原子を17個以上含む1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランなどが好ましい。

【0016】末端に官能基を持つ含弗素ポリマーとしては、例えば、末端アルコール変性のパーフルオロアルキルエーテルポリマー、末端カルボキシル変性のパーフルオロアルキルエーテルポリマー、末端イソシアナート変性のパーフルオロアルキルエーテルポリマーなどを挙げることができる。これらの他にも、弗素樹脂の側鎖に水酸基を含むアルキル鎖を電子線照射などによりグラフトしたポリマーや弗素系モノマーを重合したポリマーを使用してもよい。これらの中でも、末端アルコール変性のパーフルオロアルキルエーテルポリマー、末端カルボキシル変性のパーフルオロアルキルエーテルポリマー、末端イソシアナート変性のパーフルオロアルキルエーテルポリマーを用いると、非粘着性がより優れた被覆物を得ることができる。

【0017】弗素樹脂としては、例えば、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）、四フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体（PFA）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体（FEP）などを挙げることができる。透明性が要求される用途には、PFA

のような結晶性が比較的低い弗素樹脂を用い、耐熱性が250℃以上要求される場合は、PTFEのような耐熱性の高い弗素樹脂を用いることが好ましい。弗素樹脂は、有機溶剤のディスパージョンとして使用することができるが、上塗り用の弗素樹脂は、後述するように、弗素樹脂フィルムとし、その片面を親水化したものを使用することが好ましい。これらの弗素原子を有する化合物は、有機溶剤のディスパージョンまたは溶液などとして使用することができる。

【0018】 撥水性被覆物の製造方法

本発明では、基材表面に、まず、ポリシラザンを含む被覆層（下塗り層）を設け、該被覆層の上に、弗素原子を有する化合物の被覆層（上塗り層）を設ける。金属やガラスなどの基材表面に、まず、ポリシラザン単独またはポリシラザンを含む組成物の溶液を塗布した後、100℃程度の温度（70～120℃、好ましくは80～110℃）で乾燥して被膜を形成する。このように比較的低温で乾燥することにより、ポリシラザンの反応活性を残存させることができる。ポリシラザンの反応活性を残した状態で、ポリシラザンを含む被覆層上に、官能基を有する含弗素化合物の被覆層を設けると、後で焼成したときに、ポリシラザンが基材表面の水酸基などの官能基と反応すると共に、上塗り層の含弗素化合物の官能基と反応するため、上塗り層を基材に強固に接着させることができる。しかも、下塗り層のポリシラザン層が基材表面を緻密に覆うため、基材に良好な耐食性、耐傷性、耐摩耗性を付与することができる。さらに、上塗り層が弗素原子を有しているため、被覆層表面に弗素原子が現われ、基材表面に非粘着性、撥水性などが付与される。

【0019】 また、基材表面にポリシラザンを含む被覆層を設け、この被覆層を100℃程度の温度で乾燥し、ポリシラザンが反応してガラスのように硬くならない状態を保持した状態で、その上に弗素樹脂の溶剤系ディスパージョンを塗布、乾燥後、焼成することにより、弗素樹脂を被覆することができ、これによって、基材に非粘着性を付与できる。前記したとおり、下塗り層には、弗素樹脂の溶剤系ディスパージョンとポリシラザンの有機溶媒（例えば、キシレン）溶液を配合して基材表面に塗布、乾燥後焼成してポリシラザンと弗素樹脂の複合化された被覆層を得ることもできる。

【0020】 前記の方法において、弗素樹脂は、アンカー効果でポリシラザン層と接着しているため、接着力が十分ではない場合が生じる。そこで、基材表面に、ポリシラザンを含む被覆層を設け、その上に、片面を親水化した弗素樹脂フィルムを親水化面とポリシラザン被覆面を合わせて積層し、弗素樹脂の融点以上の温度で熱融着すると、親水層がポリシラザンと反応して結合し、親水層により弗素樹脂層とポリシラザン層が強固に接着する。

【0021】 ポリシラザン単独の被覆層は、透明であり、一方、含弗素シランカップリング剤も透明で、含弗素ポリマーや弗素樹脂の場合も透明なグレードのものを使用すれば、上記の製造方法により、光透過率が80%以上、対水接触角が100°以上、耐熱性が200℃以上、鉛筆硬度が3H以上の被覆物が得られる。さらに、ポリシラザンの中でもパーヒドロポリシラザンを用いれば、金属表面に被覆した場合、400℃以上の高温で熱処理を行っても、金属表面が酸化により変色せずに金属光沢が残るため、意匠性に優れた被覆物を得ることが可能である。

【0022】 各被覆層の厚さは、使用目的により適宜定めることができる。なお、各被覆層には、所望により各種添加剤を含有せしめてもよい。各被覆層を形成する材料中に、例えば、導電性が必要な場合には、錫を被覆したチタン酸カリウムウイスカーや金属粉などの導電剤を、着色が必要な場合には、酸化チタン、カーボン、有機染料などの着色剤を添加してもよい。

【0023】

【実施例】 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、物性の測定法は、以下の通りである。

【0024】 (1) 防食金型の耐薬品試験（硫酸腐食表面積）

20%硫酸水溶液に金型を24時間浸漬し、下地の金属が腐食された表面積の割合(%)を目視で測定した。

(2) 耐傷試験（鉛筆硬度）

JIS-K-5400に従って、鉛筆引っ掻き値を測定した。

(3) 接着力（基盤目テストの残存数）

基材表面の被覆層上に、JIS-K-5400に準じて基盤目100マスを作成し、この面にセロテープ（ニチバン製）を密着させ、引き剥す操作を20回行い、100マス中何マス残存しているかを評価した。

【0025】 (4) 非粘着性（対水接触角）

協和界面化学（株）製の接触角計を用い、液滴法によって、被覆層表面の純水に対する接触角を測定した。

(5) 光透過率

ガラス基材表面に被覆層を設けた場合、光透過率は、UV分光光度計（日立製作所製）で可視光に相当する波長400～700nmで測定した。

(6) 食品のこびりつきにくさ（砂糖醬油取れ易さ）

基材表面または被覆層上に、図1に示すように内径20mmφ、重量100gのステンレス製のリングを置き、中に砂糖と醬油の1:1混合液を入れ、150℃で15分間加熱した後、リングを動かすのに必要な力を測定した。

【0026】 [実施例1～6、比較例1～2] 実施例1～3では、基材としてクロムメッキ鋼からなる丸棒を使

用した。この上にスプレーで表1に示す材料を塗布、乾燥の繰り返しにより各所定の乾燥厚みに積層し、積層後に焼き付けて被膜を形成した。ただし、片面親水化PFAフィルムの場合には、該フィルムをポリシラザン被覆層上に360℃で熱融着して積層した。実施例4～6では、基材としてガラス板を用い、前記と同様にして各被覆層を形成した。

【0027】ポリシラザンは、東燃社製のパーヒドロポリシラザン(PHPS)を用い、キシレン溶液として使用した。含弗素シランカップリング剤は、東芝シリコン社製のTSL-8233を用いた。末端官能基を有する含弗素ポリマーは、モンテカチーニ社製のフルオロリンクTを用いた。弗素樹脂は、喜多村社製のKD-20*

*OASを用いた。片面親水化弗素樹脂フィルムは、ダイキン社製の片面親水化PFAフィルムを用いた。

【0028】試験の結果を表1に示す。比較のために、各基材単品の場合を示す。表1の結果から明らかなように、クロムメッキ鋼からなる丸棒(比較例1)では、耐薬品性がなく、硫酸により腐食されるのに対し、実施例1～3のものは、腐食が進行せず、したがって金型に被覆層を形成した場合、長期にわたり金型としての使用が可能になる。また、ガラス板(比較例2)では、ガラスにこびりついた食品が取れにくいのに対し、実施例4～6のものでは、容易に取ることができる。

【0029】

【表1】

	基材	下塗り		上塗り		硫酸腐食 表面積 (%)	鉛筆 硬度	接着力 (残存数)	対水 接触角 (度)	光透 過率 (%)	砂糖醤油 取れ易さ (Kgf)
		材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (μm)						
実施例1	Crメッキ鋼	ポリシラザン (PHPS)	15	含弗素 シランカップリング剤	2	0	≥5H	100	110	—	—
実施例2	Crメッキ鋼	ポリシラザン (PHPS)	15	末端官能基 含弗素ポリマー	15	0	5H	100	108	—	—
実施例3	Crメッキ鋼	ポリシラザン (PHPS)	15	片面親水化 PFAフィルム	20	0	3H	100	112	—	—
実施例4	ガラス	ポリシラザン (PHPS)	15	含弗素 シランカップリング剤	2	—	≥5H	100	110	90	0.5
実施例5	ガラス	ポリシラザン (PHPS)	15	末端官能基 含弗素ポリマー	15	—	5H	100	108	85	0.7
実施例6	ガラス	ポリシラザン (PHPS)	15	片面親水化 PFAフィルム	20	—	3H	100	112	80	0.5
比較例1	Crメッキ鋼	無し	—	無し	—	約70	—	—	50	—	—
比較例2	ガラス	無し	—	無し	—	—	—	—	20	95	2.5

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、金属やガラス等の基材表面に強固に接着し、しかも優れた非粘性、耐摩耗性、耐食性などを付与することができる被覆層を設けた撥水性被覆物が提供される。また、本発明によれば、基材表面に強固に接着して、非粘性、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、高硬度などの特性を付与すると共に、透明性が良好な被覆層を設けた撥水性被覆物が提供される。したがって、本発明をゴム加硫成形用金型の防食被覆に適用すれば、金型表面に強固に接着し、耐薬品性、耐傷性に優れた被覆層が得られるので、ゴム加硫などの腐食※

※雰囲気下で長期間使用しても腐食することのない被覆金型が得られる。また、電子レンジ用の窓ガラスの被覆に適用すれば、食品等がこびりついても容易に取ることができる透明な窓ガラスが得られる。

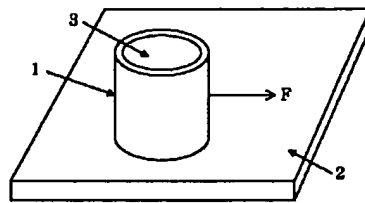
【図面の簡単な説明】

【図1】基材表面または被覆層に対する食品のこびりつきにくさを測定するための器具の外観図である。

【符号の説明】

- 1: ステンレス製のリング
- 2: 基材表面または被覆層上
- 3: リング内(砂糖と醤油の1:1混合液を入れる。)

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// A47J 27/00
36/02

識別記号 庁内整理番号
103 H
B

F I

技術表示箇所

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the water-repellent coating which gave non-adhesiveness, abrasion resistance, corrosion resistance, etc. to the base material front face which consists of a metal or glass in more detail about a water-repellent coating. The water-repellent coating of this invention is applicable suitable for fields, such as a non-adhering coat for aperture material where transparency, such as a corrosion prevention coat used for the metal mold with which for example, non-adhesiveness, abrasion resistance, corrosion resistance, etc. are demanded, or an aperture of a microwave oven, non-adhesiveness, thermal resistance, and a high degree of hardness are demanded.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as metal mold used for vulcanization shaping of rubber, chrome plating steel etc. is mainly used. However, since it is corroded by the sulfuric acid generated at the time of vulcanization of rubber, in addition to the dimensional accuracy of metal mold worsening, the metal mold of chrome plating steel becomes difficult [it / to unmold vulcanized-rubber mold goods from metal mold]. In order to raise the corrosion resistance of metal mold, and a mold-release characteristic, even if it performed coating by an epoxy resin, fluororesin, etc. excellent in chemical resistance, there was a problem that the corrosion resistance over a sulfuric acid was inadequate, or an enveloping layer tends to exfoliate.

[0003] Moreover, glass is used for the aperture of a microwave oven. However, this glass window had the problem that food, an oil, etc. which adhered on the occasion of cooking stuck, and the interior stopped being able to be visible easily. Although transparency, thermal resistance, and a high degree of hardness were required of the aperture of a microwave oven, it was difficult for it to stick and prepare the enveloping layer which has thermal resistance and a high degree of hardness in the front face by non-adhesiveness without spoiling the transparency of a glass base material conventionally.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the water-repellent coating which prepared the enveloping layer which can give the non-adhesiveness which pasted up firmly and was moreover excellent, abrasion resistance, corrosion resistance, etc. in base material front faces, such as a metal and glass. While a base material front face is pasted firmly and other purposes of this invention give properties, such as non-adhesiveness, abrasion resistance, corrosion resistance, thermal resistance, and a high degree of hardness, transparency is to offer the water-repellent coating which prepared the good enveloping layer. While the corrosion resistance over the sulfuric acid which generates the purpose of this invention more concretely at the time of rubber vulcanization is excellent, even if it sticks that unmolding of vulcanized-rubber mold goods offers easy covering metal mold, and food, it can be easy to take, and it is transparent and is in offering the non-adhesiveness transparency coat glass for the aperture material of the internal microwave oven which can be clearly seen.

[0005] this invention persons found out that the above-mentioned purpose could be attained by preparing the enveloping layer containing polysilazane in base material front faces, such as a metal and

glass, and preparing the enveloping layer of a compound which has fluorine atoms, such as a silane coupling agent which has for example, a fluorine atom, a fluorine-containing polymer which has a functional group at the end, or fluororesin, on this enveloping layer, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to conquer the trouble which said conventional technique has. By combining said specific enveloping layer, the water-repellent coating of this invention can give many properties, such as non-adhesiveness, corrosion resistance, abrasion resistance, water repellence, oil repellency, and damage resistance, to a base material front face, and its adhesive property of an enveloping layer and a base material is also firm, and, moreover, in the case of a glass base material, it can hold transparency. This invention comes to be completed based on these knowledge.

[0006]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the water-repellent coating characterized by having prepared the enveloping layer containing polysilazane in the base material front face, and preparing the enveloping layer of a compound which has a fluorine atom on this enveloping layer is offered. Moreover, it considers as the concrete embodiment of this invention, for example, the following water-repellent coatings are offered.

[0007] (1) Said water-repellent coating whose compound which has a fluorine atom is the silane coupling agent which has a fluorine atom.

(2) Said water-repellent coating whose compound which has a fluorine atom is the fluorine-containing polymer which has a functional group at the end.

(3) Said water-repellent coating whose compound which has a fluorine atom is fluororesin.

(4) Said water-repellent coating in which the compound which has a fluorine atom is fluororesin, and has the configuration which carried out hydrophilization of one side of the fluororesin film formed from this fluororesin, and covered it with this field that carried out hydrophilization on the enveloping layer of polysilazane.

(5) Said water-repellent coating whose enveloping layer containing polysilazane is a polysilazane independent enveloping layer.

(6) Said water-repellent coating whose enveloping layer containing polysilazane is an enveloping layer of the constituent containing polysilazane and fluororesin.

(7) Said water-repellent coating whose polysilazane is par hydronalium polysilazane.

[0008] Hereafter, this invention is explained in full detail.

Radical As the quality of the material of the base material used by material this invention, a metal and glass can be mentioned as a typical thing. As a metal, chrome plating steel, copper, aluminum, stainless steel, etc. are mentioned. especially the class and configuration of a base material are limited -- not having -- for example, rubber vulcanization, such as metal mold of chrome plating steel, -- public funds -- a kitchen instrument and other various metal-forming objects, such as an inner kettle of a mold, a frying pan, and a rice cooker, can be mentioned. Moreover, various glass base materials can be mentioned and especially the coating of this invention is suitable for the application of non-adhesiveness covering to the glass base material of which transparency, such as aperture material of a microwave oven, thermal resistance, damage resistance, etc. are required.

[0009] The polysilazane used by polysilazane this invention is a polymer which has a repeat unit (-SiR₁R₂-NH-). However, R₁ and R₂ are independently chosen from a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an alkylamino radical, an aryl group, and an alkyl silyl radical, respectively.

[0010] Polysilazane can be obtained according to the ammonolysis to which the dihalo silane expressed with general formula R₁R₂SiX₂ (R₁ and R₂ are the same as the above, and X is halogen atoms, such as chlorine, a bromine, and fluorine.) and ammonia are made to react. After making bases, such as a dihalo silane and a pyridine, react and forming the adducts (complex) of a dihalo silane, you may make it react with ammonia. Generally an ammonolysis is performed below the freezing point among organic solvents, such as dichloromethane. Polysilazane can be isolated by filtering after a reaction.

[0011] Also in polysilazane, when it covers to a surface of metal, even if it performs heat treatment of 400 degrees C or more, since par hydronalium polysilazane can obtain the coating which a surface of

metal does not discolor by oxidation, but metallic luster remains, and is excellent in design nature, it is especially desirable. Polysilazane is fusibility at an organic solvent. Therefore, in order to form the enveloping layer of polysilazane, it can carry out by making a base material front face apply and dry the organic solvent solution of polysilazane. As an organic solvent, there is halogenated hydrocarbon; ether, such as hydrocarbon solvent; methylene chlorides, such as a xylene, benzene, toluene, ethylbenzene, a pentane, a hexane, a methyl pentane, dimethyl butane, a heptane, an octane, a nonane, Deccan, and a dodecane, chloroform, a carbon tetrachloride, an ethylene chloride, trichloroethane, and tetrachloroethane, etc., for example.

[0012] The concentration of polysilazane is usually about 10 - 50 % of the weight preferably 90 or less % of the weight. Moreover, although it dries and a coat is made to form after applying a polysilazane solution to a base material front face, it dries at the temperature of about 100 degrees C, and where the labile of polysilazane is left, the enveloping layer of a compound which has a fluorine atom is prepared, and, subsequently calcinating is desirable.

[0013] In this invention, although the enveloping layer (under coat) on the front face of a base material can be formed by the polysilazane independent, the mixture of polysilazane and heat resistant resin may be used for it. The constituent of polysilazane and fluororesin can be mentioned as an example. If the mixture of the solvent system dispersion of fluororesin and a polysilazane solution is applied to a base material front face and is more specifically calcinated after desiccation, the enveloping layer which compound-ized polysilazane and fluororesin can be obtained.

[0014] The compound (fluorine-containing compound) which has the fluorine atom used by compound this invention which has a fluorine atom can include a low molecular weight compound and the amount compound of macromolecules, and, specifically, can mention a fluorine-containing polymer, fluororesin, etc. which have a functional group to the silane coupling agent which has a fluorine atom, a fluorine-containing surfactant, and an end. Fluorine-containing coupling material, a fluorine-containing surface active agent, etc. have functional groups, such as a methoxy group, an ethoxy radical, and a carboxyl group.

[0015] As a silane coupling agent which has a fluorine atom, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro decyltrimetoxysilane, 1H, 1H and 2H, 2H-perfluoro decyltriethoxysilane, heptadeca fluoro decyltrichlorosilane, trideca fluoro octyl trichlorosilane, trideca fluoro octyl trimethoxysilane, trifluoro propyl trichlorosilane, trifluoropropyl trimetoxysilane, etc. can be mentioned, for example. Also in these, what has 13 or more fluorine atoms is desirable. 1H, 1H and 2H which contain 17 or more fluorine atoms especially, 2H-perfluoro decyltrimetoxysilane, 1H, 1H and 2H, 2H-perfluoro decyltriethoxysilane, heptadeca fluoro decyltrichlorosilane, etc. are desirable.

[0016] As a fluorine-containing polymer which has a functional group in an end, the perfluoroalkyl ether polymer of end alcoholic denaturation, the perfluoroalkyl ether polymer of end carboxyl denaturation, the perfluoroalkyl ether polymer of end isocyanate denaturation, etc. can be mentioned, for example. The polymer which carried out the graft of the alkyl chain containing the hydroxyl group the side chain of fluororesin or other than these by electron beam irradiation etc., and the polymer which carried out the polymerization of the fluorine system monomer may be used. Also in these, if the perfluoroalkyl ether polymer of end alcoholic denaturation, the perfluoroalkyl ether polymer of end carboxyl denaturation, and the perfluoroalkyl ether polymer of end isocyanate denaturation are used, non-adhesiveness can obtain the more excellent coating.

[0017] As fluororesin, tetrafluoroethylene resin (PTFE), a tetrafluoroethylene-perfluoro vinyl ether copolymer (PFA), a tetrafluoroethylene-6 fluoride propylene copolymer (FEP), etc. can be mentioned, for example. It is desirable to use heat-resistant high fluororesin like PTFE for it, when 250 degrees C or more of thermal resistance are required of the application as which transparency is required using fluororesin with comparatively low crystallinity like PFA. Although fluororesin can be used as dispersion of an organic solvent, as for the fluororesin for finishing, it is desirable to use what considered as the fluororesin film and carried out hydrophilization of the one side so that it may mention later. The compound which has these fluorine atoms can be used as dispersion or a solution of an organic solvent etc.

[0018] In manufacture approach this invention of a water-repellent coating, the enveloping layer (under coat) containing polysilazane is first prepared in a base material front face, and the enveloping layer (finishing coat) of a compound which has a fluorine atom is prepared on this enveloping layer. After applying the solution of the constituent containing a polysilazane independent or polysilazane to base material front faces, such as a metal and glass, first, it dries on them at the temperature (70-120 degrees C, preferably 80-110 degrees C) of about 100 degrees C, and a coat is formed in them. Thus, the labile of polysilazane can be made to remain by drying at low temperature comparatively. Since it will react with the functional group of the fluorine-containing compound of finishing coat while polysilazane reacts with functional groups, such as a hydroxyl group on the front face of a base material, when it calcinates later if the enveloping layer of a fluorine-containing compound which has a functional group is prepared on the enveloping layer containing polysilazane where the labile of polysilazane is left, finishing coat can be firmly pasted up on a base material. And for a wrap reason, the polysilazane layer of an under coat can give good corrosion resistance, damage resistance, and abrasion resistance precisely to a base material for a base material front face. Furthermore, since finishing coat has the fluorine atom, a fluorine atom appears in an enveloping layer front face, and non-adhesiveness, water repellence, etc. are given to a base material front face.

[0019] Moreover, where the condition of preparing the enveloping layer containing polysilazane in a base material front face, drying this enveloping layer at the temperature of about 100 degrees C, and polysilazane reacting, and not becoming hard like glass is held, by calcinating the solvent system dispersion of fluoro-resin after spreading and desiccation on it, fluoro-resin can be covered and this can give non-adhesiveness to a base material. To an under coat, the enveloping layer which blends the organic solvent (for example, xylene) solution of polysilazane with the solvent system dispersion of fluoro-resin, and is calcinated after spreading and desiccation on a base material front face and by which polysilazane and fluoro-resin were compound-ized can also be obtained as described above.

[0020] In the aforementioned approach, since it has pasted up with the polysilazane layer by the anchor effect, the case where adhesive strength is not enough produces fluoro-resin. Then, the enveloping layer containing polysilazane is prepared, if a hydrophilization side and a polysilazane covering surface are doubled, the laminating of the fluoro-resin film which carried out hydrophilization of one side on it is carried out to a base material front face and thermal melting arrival is carried out to it at the temperature more than the melting point of fluoro-resin, a hydrophilic layer will react with polysilazane, and will join together, and a fluoro-resin layer and a polysilazane layer will paste it firmly by the hydrophilic layer.

[0021] The polysilazane independent enveloping layer is transparent, on the other hand, a fluorine-containing silane coupling agent is also transparent, if the thing of transparent grade is used also in a fluorine-containing polymer or fluoro-resin, by the above-mentioned manufacture approach, 80% or more, the contact angle for water will be acquired for 100 degrees or more and thermal resistance, and the coating beyond 3H will be obtained [light transmittance] for 200 degrees C or more and a pencil degree of hardness. Furthermore, since metallic luster will remain without a surface of metal discoloring by oxidation even if it heat-treats at an elevated temperature 400 degrees C or more when it covers to a surface of metal if par hydronalium polysilazane is used also in polysilazane, it is possible to obtain the coating excellent in design nature.

[0022] The thickness of each enveloping layer can be suitably defined by the purpose of use. In addition, each enveloping layer may be made to contain various additives by request. In the ingredient which forms each enveloping layer, when conductivity is required, when coloring is required, coloring agents, such as titanium oxide, carbon, and organic dye, may be added for electric conduction agents which covered tin, such as a potassium titanate whisker and a metal powder.

[0023]

[Example] Although the example and the example of a comparison of this invention are given and this invention is explained more concretely hereafter, this invention is not limited only to these examples. In addition, the measuring method of physical properties is as follows.

[0024] (1) The chemical-proof trial of corrosion prevention metal mold (sulfuric-corrosion surface area) Metal mold was immersed in the sulfuric-acid water solution 20% for 24 hours, and the rate (%) of

surface area that the metal of a substrate was corroded was measured visually.

(2) Blemish-proof trial (pencil degree of hardness)

The pencil ***** value was measured according to JIS-K -5400.

(3) Adhesive strength (the number of survival of a squares test)

On the enveloping layer on the front face of a base material, squares 100 mass was created according to JIS-K -5400, actuation of having made this field sticking a Scotch tape (Nichiban make), and lengthening and removing it in it was performed 20 times, and it evaluated what [in 100 masses] mass survival is carried out.

[0025] (4) Non-adhesiveness (contact angle for water)

The contact angle over the pure water on the front face of an enveloping layer was measured by the sessile drop method using the contact angle meter made from Consonance Surface chemistry.

(5) When an enveloping layer was prepared in a light transmittance glass base material front face, light transmittance was measured on the wavelength of 400-700nm which is equivalent to the light with UV spectrophotometer (Hitachi make).

(6) The difficulty of sticking of food (sugar soy sauce **** easy)

After having placed the ring with a bore 20mmphi and a weight of 100g made from stainless steel on the base material front face or the enveloping layer as shown in drawing 1 , putting 1:1 mixed liquor of sugar and soy sauce into inside and heating for 15 minutes at 150 degrees C, the force required to move a ring was measured.

[0026] In examples 1-6 and the [examples 1-2 of comparison] examples 1-3, the round bar which consists of chrome plating steel as a base material was used. The laminating of the ingredient besides shown in Table 1 by the spray was everywhere carried out to the desiccation thickness of a law by the repeat of spreading and desiccation, it could be burned behind the laminating, and the coat was formed. However, in the case of the one side hydrophilization PFA film, on the polysilazane enveloping layer, this film was carried out thermal melting arrival, and carried out the laminating at 360 degrees C. In the examples 4-6, each enveloping layer was formed like the above, using a glass plate as a base material.

[0027] Polysilazane was used as a xylene solution using the par hydronalium polysilazane (PHPS) by TONEN CORP. Toshiba Silicone 8233 [TSL-] were used for the fluorine-containing silane coupling agent. The fluoro link T made from MONTEKACHINI was used for the fluorine-containing polymer which has an end functional group. Kitamura KD-200AS was used for fluororesin. The one side hydrophilization PFA film by Daikin, LTD. was used for the single-sided hydrophilization fluororesin film.

[0028] The result of a trial is shown in Table 1. The case of each base material item is shown for a comparison. When, as for the thing of examples 1-3, corrosion does not advance to there being no chemical resistance and being corroded by the sulfuric acid, therefore an enveloping layer is formed in metal mold, with the round bar (example 1 of a comparison) which consists of chrome plating steel, the use as metal mold is attained over a long period of time, so that clearly from the result of Table 1. Moreover, by the thing of examples 4-6, it can take easily to what cannot take food sticking to glass easily in a glass plate (example 2 of a comparison).

[0029]

[Table 1]

	基材	下塗り		上塗り		硫酸腐食 表面積 (%)	鉛筆 硬度	接着力 (残存数)	対水 接触角 (度)	光透 過率 (%)	砂糖醬油 取れ易さ (kgf)
		材質	厚さ (μm)	材質	厚さ (μm)						
実施例 1	Crメッキ鋼	ポリシラン (PHPS)	15	含弗素 シランカップリング剤	2	0	$\geq 5\text{H}$	100	110	—	—
実施例 2	Crメッキ鋼	ポリシラン (PHPS)	15	末端官能基 含弗素ポリマー	15	0	5H	100	108	—	—
実施例 3	Crメッキ鋼	ポリシラン (PHPS)	15	片面親水化 PFAフィルム	20	0	3H	100	112	—	—
実施例 4	ガラス	ポリシラン (PHPS)	15	含弗素 シランカップリング剤	2	—	$\geq 5\text{H}$	100	110	90	0.5
実施例 5	ガラス	ポリシラン (PHPS)	15	末端官能基 含弗素ポリマー	15	—	5H	100	108	85	0.7
実施例 6	ガラス	ポリシラン (PHPS)	15	片面親水化 PFAフィルム	20	—	3H	100	112	80	0.5
比較例 1	Crメッキ鋼	無し	—	無し	—	約 70	—	—	50	—	—
比較例 2	ガラス	無し	—	無し	—	—	—	—	20	95	2.5

[0030]

[Effect of the Invention] According to this invention, base material front faces, such as a metal and glass, are pasted firmly, and the water-repellent coating which prepared the enveloping layer which can give the non-adhesiveness which was moreover excellent, abrasion resistance, corrosion resistance, etc. is offered. Moreover, while according to this invention pasting a base material front face firmly and giving properties, such as non-adhesiveness, abrasion resistance, corrosion resistance, thermal resistance, and a high degree of hardness, the water-repellent coating in which transparency prepared the good enveloping layer is offered. Therefore, if this invention is applied to corrosion-protective covering of a rubber vulcanization molding die, since the enveloping layer which pastes a metal mold front face firmly and is excellent in chemical resistance and damage resistance will be obtained, the covering metal mold which is not corroded even if it uses it under corrosion ambient atmospheres, such as rubber vulcanization, for a long period of time is obtained. Moreover, if it applies to covering of the windowpane for microwave ovens, even if food etc. sticks, the transparent windowpane which can be taken easily will be obtained.

[Translation done.]